

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D	22 MAR 2004
WIPO	PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 06 244.0

Anmelddetag: 14. Februar 2003

Anmelder/Inhaber: Bayer CropScience AG, Monheim/DE

Erstanmelder: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Oxathiincarboxamide

IPC: C 07 D, A 01 N

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. November 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

Oxathiincarboxamide

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Oxathiincarboxamide, mehrere Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Bekämpfung von unerwünschten
5 Mikroorganismen.

Es ist bereits bekannt, dass zahlreiche Carboxanilide fungizide Eigenschaften besitzen (vgl. z.B. EP-A 0 591 699, EP-A 0 545 099, DE-OS 16 17 921, JP-A 2001-
302605, JP-A 10-251240, JP-A 8-176112, JP-A 53-72823 und US 3,657,449).

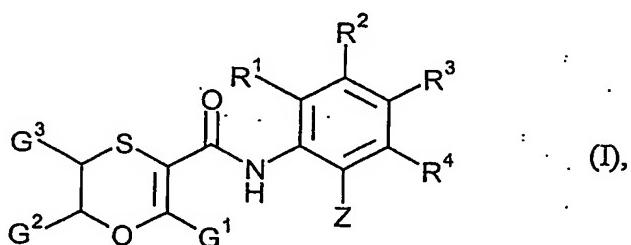
10

15

So sind bereits einige 6-Methyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carboxamide bekannt geworden. Beispielhaft seien genannt: *N*-(4'-Fluor-1,1'-biphenyl-2-yl)-6-methyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carboxamid und (6-Methyl(2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-yl))-*N*-[2-(2-methylpropyl)phenyl]carboxamid aus EP-A 0 545 099, (6-Methyl(2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-yl))-*N*-(2,4,6-trimethylphenyl)carboxamid aus DE-OS 16 17 921, *N*-[2-(1,3-Dimethylbutyl)phenyl](6-methyl(2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-yl))carboxamid aus JP-A 10-251240 und (6-Methyl(2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-yl))-*N*-(2-methylphenyl)carboxamid aus US 3,657,449. Die Wirksamkeit dieser Stoffe ist gut, lässt aber in manchen Fällen, z.B. bei niedrigen Aufwandmengen zu wünschen übrig.

20

Es wurden nun neue Oxathiincarboxamide der Formel (I)



gefunden, in welcher

G¹ für Trifluormethyl oder Cyclopropyl steht,

25 G² und G³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen,

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Methyl stehen und

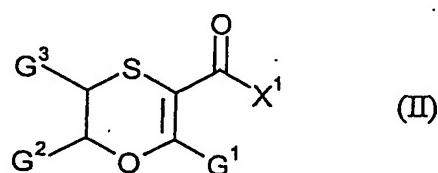
Z für Z¹, Z², Z³ oder Z⁴ steht, worin

- Z¹ für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl steht,
Z² für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl steht,
5 Z³ für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,
10 Z⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,
15 oder

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Fluor stehen und
Z und R⁴ gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen ge-
gebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder hetero-
20 cyclischen Ring bilden.

Weiterhin wurde gefunden, dass man Oxathiincarboxamide der Formel (I) erhält, indem man

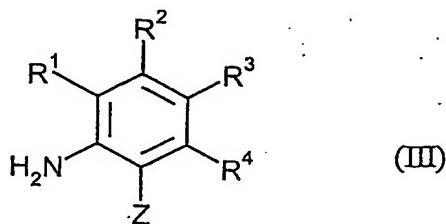
- 25 a) Oxathiincarbonsäurederivate der Formel (II)



in welcher

G¹, G² und G³ die oben angegebenen Bedeutungen haben und
X¹ für Halogen oder Hydroxy steht,

mit Anilin-Derivaten der Formel (III)



in welcher

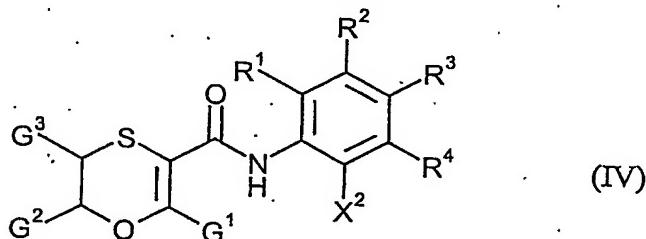
$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebinde-mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,
oder

10

b) Halogenoxathiincarboxanilide der Formel (IV)

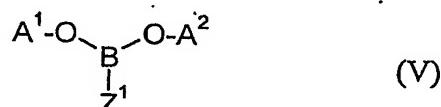


in welcher

$\text{G}^1, \text{G}^2, \text{G}^3, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
 X^2 für Brom oder Iod steht,

15

mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)



in welcher

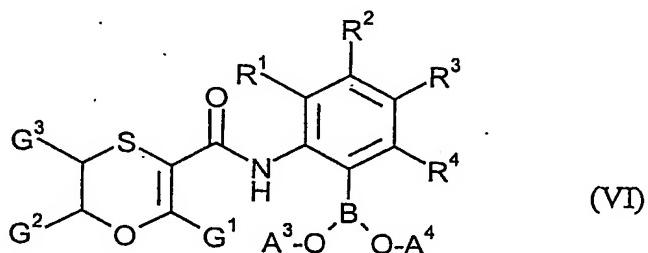
Z^1 die oben angegebene Bedeutung hat und

20 A^1 und A^2 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen
stehen,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

oder

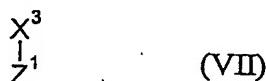
- 5 c) Oxathiincarboxamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)



in welcher

G^1 , G^2 , G^3 , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und A^3 und A^4 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen 10 stehen,

mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)



in welcher

15 Z^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat und

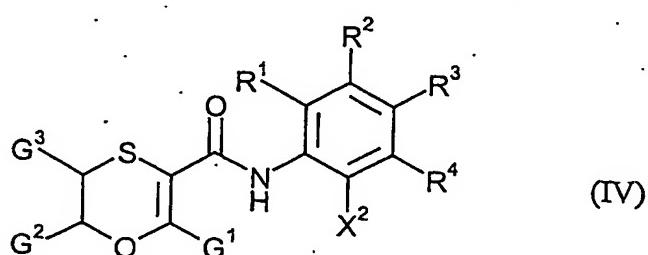
X^3 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,

20

oder

- d) Halogenoxathiincarboxanilide der Formel (IV)

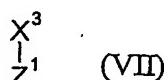


in welcher

$G^1, G^2, G^3, R^1, R^2, R^3$ und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
 X^2 für Brom oder Iod steht,

5

mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)



in welcher

Z^1 die oben angegebenen Bedeutungen hat und

X^3 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

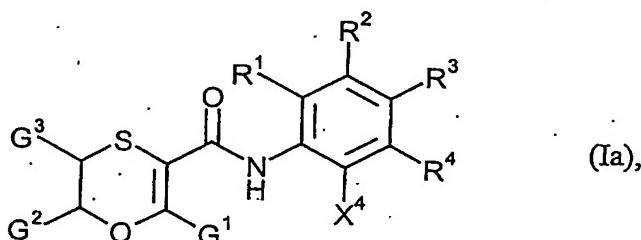
10

in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Katalysators und in Gegenwart von 4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

15

oder

e) Oxathiincarboxanilide der Formel (Ia)



in welcher

$G^1, G^2, G^3, R^1, R^2, R^3$ und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und

20

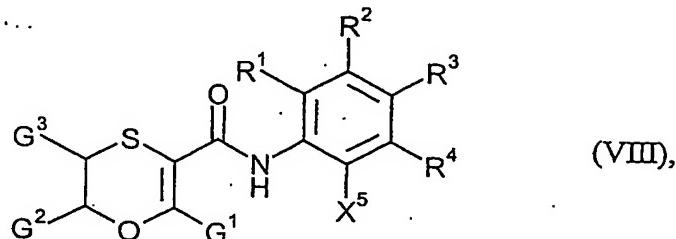
X^4 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators hydriert,

oder

- f) Hydroxyalkyloxathiincarboxanilide der Formel (VIII)



in welcher

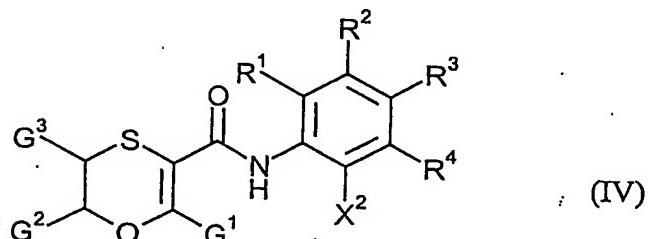
5 $G^1, G^2, G^3, R^1, R^2, R^3$ und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 X^5 für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder ver-
 schieden durch Halogen und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2 -
 C_{20} -Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gege-
 benenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in
 Gegenwart einer Säure dehydratisiert,

oder

- g) Halogenoxathiincarboxanilide der Formel (IV)



15 in welcher

$G^1, G^2, G^3, R^1, R^2, R^3$ und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben, und
 X^2 für Brom oder Iod steht,

20

mit einem Alkin der Formel (IX)

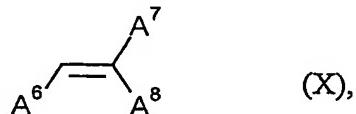


in welcher

A^5 für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder ver-
 schieden durch Halogen und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes

C₂-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

oder einem Alken der Formel (X)



5

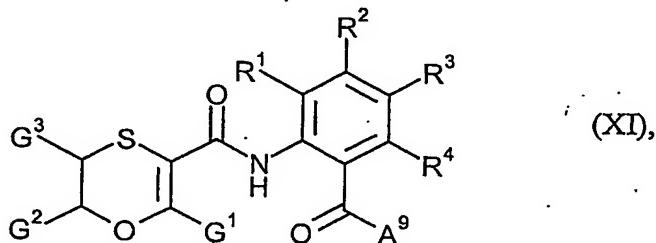
in welcher

A^6 ; A^7 und A^8 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes Alkyl stehen, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 20 nicht übersteigt.

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren umgesetzt.

oder

h). Ketone der Formel (XI)



20

in welcher

$G^1, G^2, G^3, R^1, R^2, R^3$ und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 A^9 für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich
oder verschieden durch Halogen und/oder C_3-C_6 -Cycloalkyl substitu-
iertes C_1-C_{18} -Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebe-
nenfalls durch Halogen und/oder C_1-C_4 -Alkyl substituiert sein kann,

25

mit einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (XII)



in welcher

- A¹⁰ für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden
5 durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl
steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch
Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,
Px für eine Gruppierung -P⁺(C₆H₅)₃ Cl⁻, -P⁺(C₆H₅)₃ Br⁻, -P⁺(C₆H₅)₃ I⁻,
-P(=O)(OCH₃)₃ oder -P(=O)(OC₂H₅)₃ steht,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Oxathiincarboxamide der Formel (I) sehr
gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikro-
organismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz verwendbar sind.
15

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Oxathiincarboxamide der For-
mel (I) eine wesentlich bessere fungizide Wirksamkeit als die konstitutionell ähnlich-
sten, vorbekannten Wirkstoffe gleicher Wirkungsrichtung.

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls als Mischungen ver-
schiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B.
E- und Z-, threo- und erythro-, sowie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch
von Tautomeren vorliegen. Es werden sowohl die E- als auch die Z-Isomeren, wie
auch die threo- und erythro-, sowie die optischen Isomeren, beliebige Mischungen
dieser Isomeren, sowie die möglichen tautomeren Formen beansprucht.
25

25

Die erfindungsgemäßen Oxathiincarboxamide sind durch die Formel (I) allgemein
definiert. Bevorzugte Restedefinitionen der vorstehenden und nachfolgend genannten
30 Formeln sind im Folgenden angegeben. Diese Definitionen gelten für die Endpro-
dukte der Formel (I) wie für alle Zwischenprodukte gleichermaßen.

G¹ steht bevorzugt für Trifluormethyl.

G¹ steht auch bevorzugt für Cyclopropyl.

G² steht bevorzugt für Wasserstoff.

G² steht auch bevorzugt für Methyl.

5 G³ steht bevorzugt für Wasserstoff.

G³ steht auch bevorzugt für Methyl.

G² und G³ stehen besonders bevorzugt gleichzeitig für Wasserstoff.

10 R¹, R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander bevorzugt für Wasserstoff, Fluor oder Methyl.

R¹ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Fluor.

R¹ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R¹ steht auch ganz besonders bevorzugt für Fluor.

R³ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Fluor.

15 R³ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R³ steht auch ganz besonders bevorzugt für Fluor.

R⁴ steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder Methyl.

R⁴ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R⁴ steht auch ganz besonders bevorzugt für Methyl.

20 R¹, R², R³ und R⁴ stehen ganz besonders bevorzugt gleichzeitig für Wasserstoff.

Z steht bevorzugt für Z¹.

25 Z¹ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschiedenen substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

Z¹ steht besonders bevorzugt für einfach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

Z¹ steht auch besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

30 Z¹ steht auch besonders bevorzugt für dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für einfach in 4-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

5 Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 3,4-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 2,4-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

10 Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für zweifach, gleich oder verschieden in 3,5-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

Z¹ steht ganz besonders bevorzugt für dreifach, gleich oder verschieden in 2,4,6-Position substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten aus der Liste W¹ ausgewählt sind.

15

W¹ steht für Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Hydroxyalkyl, Oxoalkyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Dialkoxyalkyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 8 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyl-oxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

25

30 jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy; Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Arylalkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyloxy mit 1 bis 6

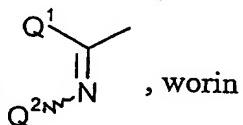
Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl, mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Kohlenwasserstoffketten;

5

Cycloalkyl oder Cycloalkyloxy mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen; jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Oxo, Methyl, Trifluormethyl oder Ethyl substituiertes, jeweils zweifach verknüpftes Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen, Oxyalkylen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder Dioxyalkylen mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen;

10

oder eine Gruppierung



, worin

Q^1 für Wasserstoff, Hydroxy oder Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

Q^2 für Hydroxy, Amino, Methylamino, Phenyl, Benzyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino, Dialkylamino oder Phenyl substituiertes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder für Alkenyloxy oder Alkinyloxy mit jeweils 2 bis 4 Kohlenstoffatomen steht,

15

sowie jeweils gegebenenfalls im Ringteil einfach bis dreifach durch Halogen, und/oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl oder Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Phenyl, Phenoxy, Phenyllthio, Benzoyl, Benzoylethenyl, Cinnamoyl, Heterocyclyl oder Phenylalkyl, Phenylalkyloxy, Phenylalkylthio, oder Heterocyclalkyl, mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den jeweiligen Alkylteilen.

20

25

W^1 steht bevorzugt für Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Trifluormethyl, Trifluoroethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluoroethoxy, jeweils zweifach verknüpftes Difluormethylendioxy oder Tetrafluorethylendioxy,

oder eine Gruppierung , worin

Q^1 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht und

Q^2 für Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy steht.

- 5 Z steht auch bevorzugt für Z^2 .
- Z^2 steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl mit jeweils 3 bis 10 Kohlenstoffatomen.
- 10 Z^2 steht besonders bevorzugt für Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Bicyclo[2.2.1]heptyl oder Bicyclo[2.2.2]octyl.
- Z steht auch bevorzugt für Z^3 .
- Z^3 steht bevorzugt für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl oder für einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert sein kann.
- 15 Z^3 steht besonders bevorzugt für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl.
- Z^3 steht auch besonders bevorzugt für durch Chlor, Cyclopropyl, Dichlorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl.
- 20 Z steht auch bevorzugt für Z^4 .
- Z^4 steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiert sein kann.
- 25 Z^4 steht besonders bevorzugt für C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl.

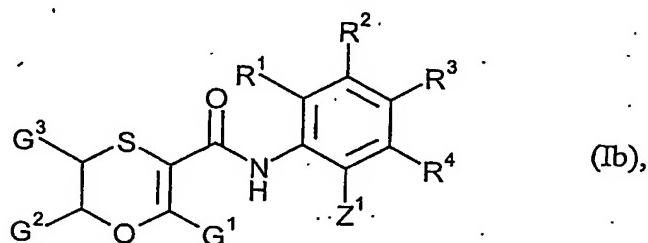
Z und R⁴ stehen auch bevorzugt gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden substituierten 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring.

5

Z und R⁴ stehen auch besonders bevorzugt gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, für einen gegebenenfalls einfach, zweifach oder dreifach durch Methyl substituierten 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen Ring.

10

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (Ib)



in welcher

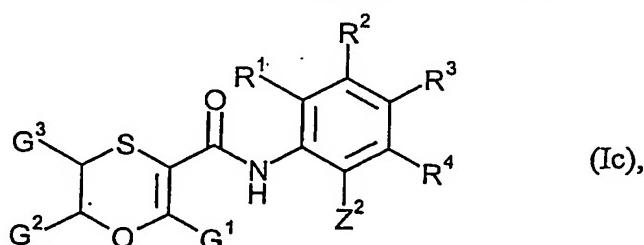
G¹, G², G³, R¹, R², R³, R⁴ und Z¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

15

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Ib), in welcher G¹ für Trifluormethyl steht, G², G³, R¹, R², R³ und R⁴ jeweils für Wasserstoff stehen und Z¹ die oben angegebenen Bedeutungen hat.

20

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (Ic)

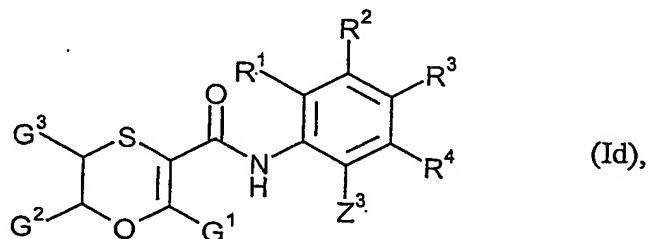


in welcher

G¹, G², G³, R¹, R², R³, R⁴ und Z² die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Ic), in welcher G¹ für Trifluormethyl steht, G², G³, R¹, R², R³ und R⁴ jeweils für Wasserstoff stehen und Z² die oben angegebenen Bedeutungen hat.

- 5 Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (Id)

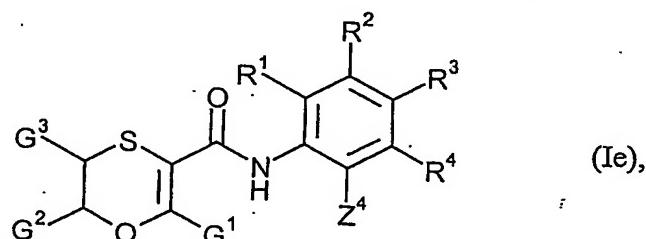


in welcher

G¹, G², G³, R¹, R², R³, R⁴ und Z³ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

- 10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Id), in welcher G¹ für Trifluormethyl steht, G², G³, R¹, R², R³ und R⁴ jeweils für Wasserstoff stehen und Z³ die oben angegebenen Bedeutungen hat.

Bevorzugt sind außerdem Verbindungen der Formel (Ie)



15

in welcher

G¹, G², G³, R¹, R², R³, R⁴ und Z⁴ die oben angegebenen Bedeutungen haben.

- 20 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (Ie), in welcher G¹ für Trifluormethyl steht, G², G³, R¹, R², R³ und R⁴ jeweils für Wasserstoff stehen und Z⁴ die oben angegebenen Bedeutungen hat.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

5 Die Definition C₁-C₂₀-Alkyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Methyl, Ethyl, n-, iso-Propyl, n-, iso-, sec-, tert-Butyl, sowie jeweils alle isomeren Pentyle, Hexyle, Heptyle, Octyle, Nonyle, Decyle, Undecyle, Dodecyle, Tridecyle, Tetradecyle, Pentadecyle, Hexadecyle, Heptadecyle, Octadecyle, Nonadecyle und Eicosyle.

10 Die Definition C₂-C₂₀-Alkenyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkenylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Ethenyl, n-, iso-Propenyl, n-, iso-, sec-, tert-Butenyl, sowie jeweils alle isomeren Pentenyle, Hexenyle, Heptenyle, Octenyle, Nonenyle, Decenyle, Undecenyle, Dodecenyle, 15 Tridecenyle, Tetradecenyle, Pentadecenyle, Hexadecenyle, Heptadecenyle, Octadecenyle, Nonadecenyle und Eicosenyle.

20 Die Definition C₂-C₂₀-Alkinyl umfasst den größten hierin definierten Bereich für einen Alkinylrest. Im Einzelnen umfasst diese Definition die Bedeutungen Ethinyl, n-, iso-Propinyl, n-, iso-, sec-, tert-Butinyl, sowie jeweils alle isomeren Pentinyle, Hexinyle, Heptinyle, Octinyle, Noninyle, Decinyle, Undecinyle, Dodecinyle, Tridecinyle, Tetradecinyle, Pentadecinyle, Hexadecinyle, Heptadecinyle, Octadecinyle, Nonadecinyle und Eicosinyle.

25 Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

30 Durch Halogen substituierte Reste, wie z.B. Halogenalkyl, sind einfach oder mehrfach halogeniert. Bei mehrfacher Halogenierung können die Halogenatome gleich oder verschieden sein. Halogen steht dabei für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen können zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

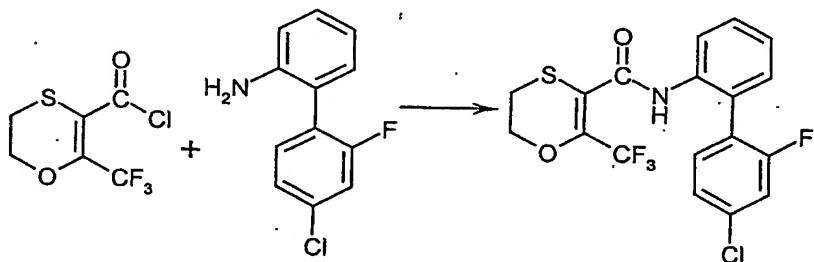
5

Erläuterungen der Verfahren und Zwischenprodukte:

Verfahren (a)

10

Verwendet man 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäurechlorid und 4'-Chlor-2'-fluor-1,1'-biphenyl-2-amin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Oxathiincarbonsäure-Derivate sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) haben G¹, G² und G³ bevorzugt bzw. besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt bzw. als besonders bevorzugt für G¹, G² und G³ angegeben wurden. X¹ steht bevorzugt für Chlor oder Hydroxy.

20

Die Ausgangsstoffe der Formel (II) sind größtenteils bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. Han'guk Nonghwa Hakhoechi 2001, 44, 191-196). Neue Verbindungen der Formel (II) sowie Verfahren zu deren Herstellung sind den Herstellungsbeispielen zu entnehmen.

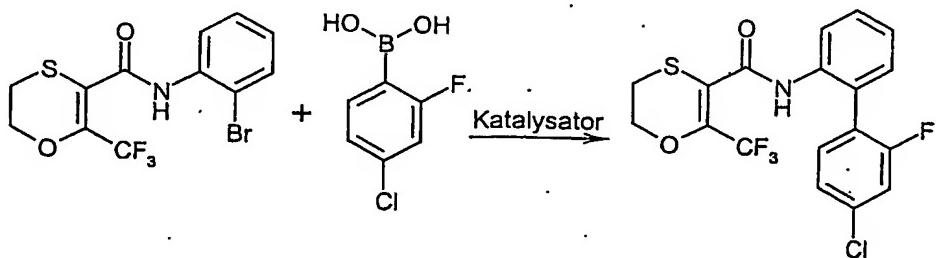
Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Anilin-Derivate sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) haben R¹, R², R³, R⁴ und Z bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Ausgangsstoffe der Formel (III) sind größtenteils bekannt und/oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. Heterocycles 1989, 29, 1013-1016; J. Med. Chem. 1996, 39, 892-903; Synthesis 1995, 713-16; Synth. Commun. 1994, 24, 267-272; DE-A 27 27 416; Synthesis 1994, 142-144; EP-A 0 824 099; WO 93/11117, EP-A 0 545 099, EP-A 0 589 301, EP-A 0 589 313 und WO 02/38542).

Neue Verbindungen der Formel (III) sowie Verfahren zu deren Herstellung sind den Herstellungsbeispielen zu entnehmen.

Verfahren (b)

Verwendet man N-(2-Bromphenyl)-6-trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carboxamid und 4-Chlor-2-fluorphenylboronsäure als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

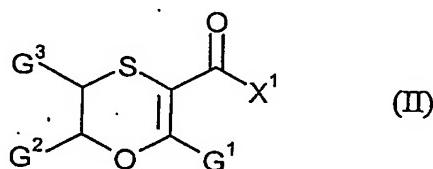


Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenoxathiincarboxanilide sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel (IV) haben G¹, G², G³, R¹, R², R³ und R⁴ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im

Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. X^2 steht für Brom oder Iod.

5 Die Halogenoxathiincarboxanilide der Formel (IV) sind noch nicht bekannt. Sie sind als neue chemische Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

i) Oxathiincarbonsäure-Derivate der Formel (II)

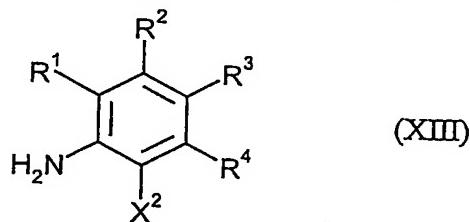


10

in welcher
 G^1 , G^2 und G^3 die oben angegebenen Bedeutungen haben und
 X^1 für Halogen oder Hydroxy steht,

15

mit Halogenanilinen der Formel (XIII),



in welcher

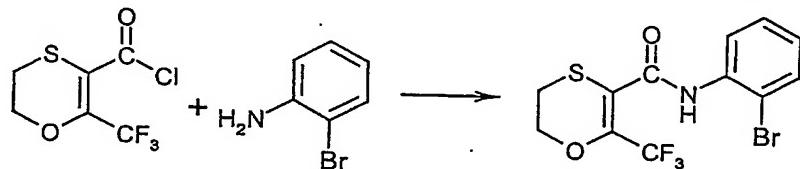
R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und X^2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebinde-mittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Verfahren (i)

Verwendet man 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäurechlorid und 2-Bromanilin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) als Ausgangsstoffe benötigten Oxathiincarbonsäure-Halogide der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) beschrieben worden.

10

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Halogenaniline sind durch die Formel (XIII) allgemein definiert. In dieser Formel (XIII) haben R¹, R², R³, R⁴ und X² bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I), bzw. die Vorprodukte der Formel (III) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

15

Die Halogenaniline der Formel (XIII) sind handelsübliche Synthesechemikalien.

20

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel (V) hat Z¹ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für Z¹ angegeben wurden. A¹ und A² stehen jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

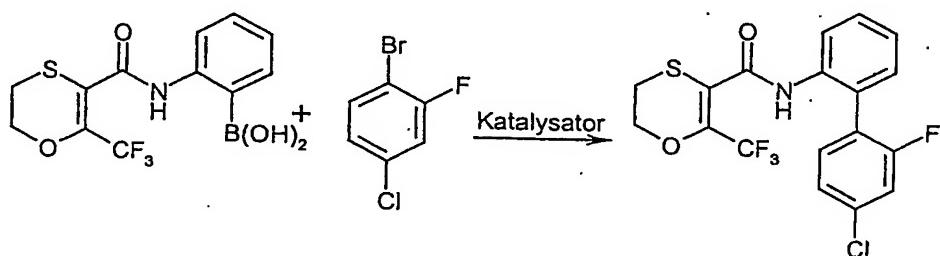
25

Die Boronsäure-Derivate der Formel (V) sind bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren herstellen (vgl. z.B. WO 01/90084 und US 5,633,218).

30

Verfahren c)

Verwendet man 2-{{[6-(Trifluormethyl)-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-yl]carbonyl-amino}phenylboronsäure und 1-Brom-4-chlor-2-fluorbenzol als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

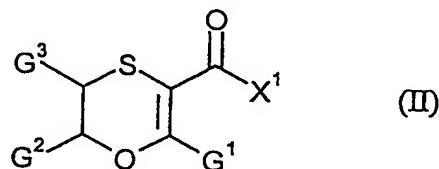


Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Oxathiincarboxamid-Boronsäure-Derivate sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel (VI) haben G¹, G², G³, R¹, R², R³ und R⁴ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden. A³ und A⁴ stehen jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen.

Die Oxathiincarboxamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI) sind noch nicht bekannt. Sie sind neue chemische Verbindungen und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

20

j) ein Oxathiincarbonsäurederivat der Formel (II)

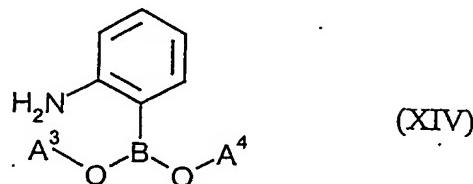


in welcher

G¹, G² und G³ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

25 X¹ für Halogen oder Hydroxy steht,

mit einem Anilinboronsäurederivat der Formel (XIV)



in welcher

5 A^3 und A^4 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

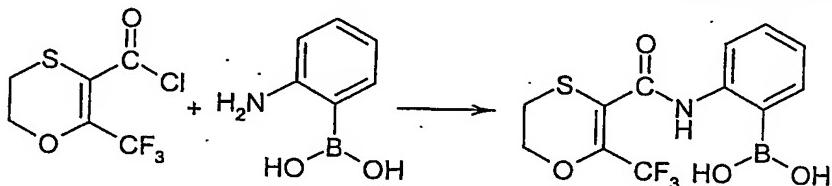
gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

10

Verfahren (j)

Verwendet man 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäurechlorid und 2-Aminophenylboronsäure als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (j) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

15



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (j) als Ausgangsstoffe benötigten Oxathiincarbonsäurederivate der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) beschrieben worden.

20

Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (j) als Ausgangsstoffe benötigten Anilinboronsäurederivate der Formel (XIV) sind bekannte Synthesekalien.

25

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Phenyl-Derivate sind durch die Formel (VII) allgemein defi-

niert. In dieser Formel (VII) hat Z¹ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für Z¹ angegeben wurden. X³
 5 steht für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat.

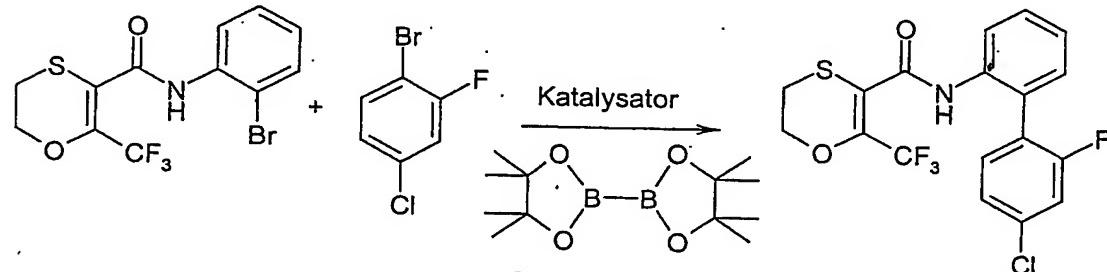
Die Phenyl-Derivate der Formel (VII) sind bekannte Synthesechemikalien.

Verfahren d)

10

Verwendet man N-(2-Bromphenyl)-6-trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carboxamid und 1-Bröm-4-chlor-2-fluorbenzol als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator und 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

15



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenoxathiincarboxanilide der Formel (IV), sowie die Phenyl-Derivate der Formel (VII) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) beschrieben worden.

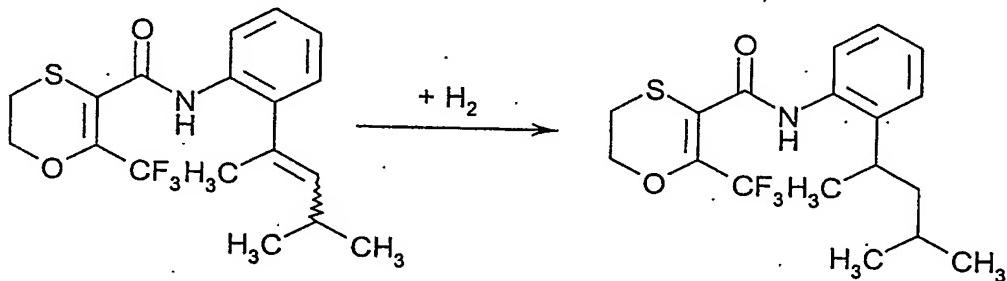
20

Das weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) benötigte 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan ist eine handelsübliche Synthesechemikalie.

25

Verfahren e)

Hydriert man beispielsweise *N*-[2-(1,3-Dimethylbut-1-enyl)phenyl][6-(trifluormethyl)(2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-yl)]carboxamid, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

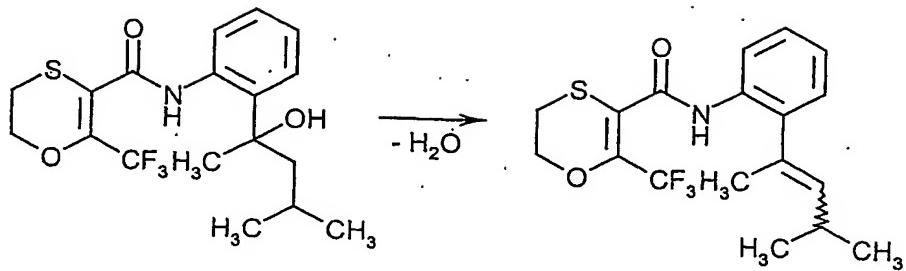


Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten Oxathiincarboxanilide sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel (Ia) haben G^1 , G^2 , G^3 , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

Die Verbindungen der Formel (Ia) sind erfindungsgemäße Verbindungen und können nach den Verfahren (a), (f), (g) oder (h) hergestellt werden.

Verfahren (f)

Dehydratisiert man beispielsweise *N*-[2-(1-Hydroxy-1,3-dimethylbutyl)phenyl][6-(trifluormethyl)(2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-yl)]carboxamid, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxyalkyloxathiincarboxanilide sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel (VIII) haben G¹, G², G³, R¹, R², R³ und R⁴ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

10 X⁵ steht bevorzugt für gegebenenfalls zusätzlich einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Chlor, Fluor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₂-Hydroxyalkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

15 X⁵ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Hydroxyethyl, Hydroxypropyl, Hydroxybutyl, Hydroxpentyl, Hydroxyhexyl, Hydroxyheptyl, Hydroxyoctyl, Hydroxynonyl oder Hydroxydecyl.

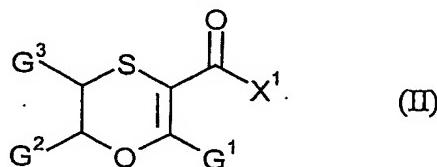
20

Die Verbindungen der Formel (VIII) sind noch nicht bekannt und als neue Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

25 Es wurde auch gefunden, dass die Hydroxyalkylpyrazolylcarboxanilide der Formel (VIII) sehr gute mikrobizide Eigenschaften besitzen und zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz eingesetzt werden können.

Die Hydroxyalkylpyrazolylcarboxanilide der Formel (IV) werden erhalten, indem man

5 k) Oxathiincarbonsäurederivate der Formel (II)



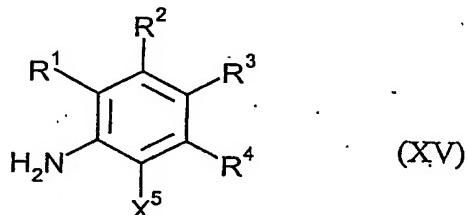
in welcher

G¹, G² und G³ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

X¹ für Halogen oder Hydroxy steht,

10

mit einem Hydroxyalkylanilinderivat der Formel (XV)



in welcher

R¹, R², R³, R⁴ und X⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

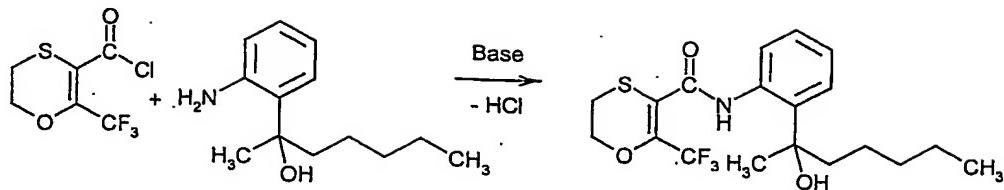
15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umgesetzt.

Verfahren (k)

20

Verwendet man beispielsweise 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäurechlorid und 2-(2-Aminophenyl)-2-heptanol als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens k) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) als Ausgangsstoffe benötigten Oxathiincarbonsäurederivate der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren (a) beschrieben worden.

5

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) als Ausgangsstoffe weiterhin benötigten Hydroxyalkylanilinderivate sind durch die Formel (XV) allgemein definiert. In dieser Formel (XV) haben R¹, R², R³, R⁴ und X⁵ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) bzw. (VIII) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

10

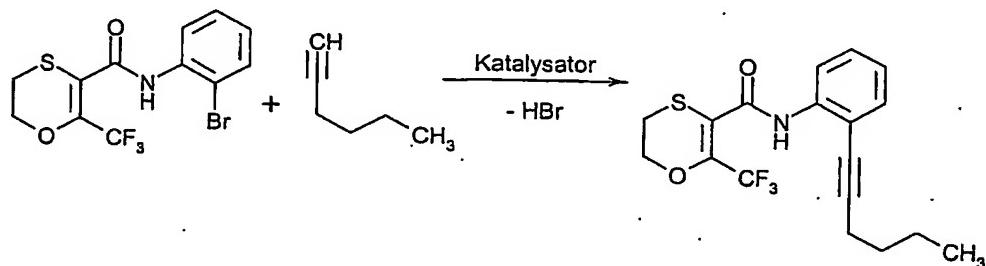
Die Hydroxyalkylanilinderivate der Formel (XV) sind bekannt und/oder können nach bekannten Methoden erhalten werden (vgl. z.B. US 3,917,592 oder EP-A 0 824 099).

15

Verfahren (g)

20

Verwendet man beispielsweise N-(2-Bromphenyl)-6-trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carboxamid und 1-Hexin als Ausgangsstoffe sowie einen Katalysator, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.



25

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenoxathiincarboxanilide der Formel (IV) sind bereits weiter oben im

Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahrens (c) beschrieben worden.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Alkine sind durch die Formel (IX) allgemein definiert.

5

A⁵ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₀-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

10

A⁵ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

15

Die Alkine der Formel (VI) sind bekannte Synthesechemikalien.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) weiterhin alternativ als Ausgangsstoffe benötigten Alkene sind durch die Formel (X) allgemein definiert.

20

A⁶, A⁷ und A⁸ stehen unabhängig voneinander bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 12 nicht übersteigt.

25

A⁶, A⁷ und A⁸ stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt jeweils für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl,

30

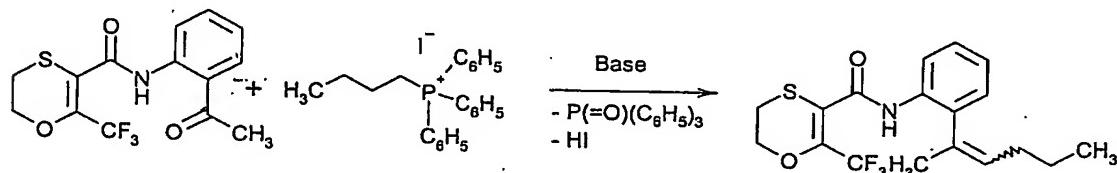
Heptyl oder Octyl, wobei die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen Molekülteils die Zahl 12 nicht übersteigt.

Die Alkene der Formel (VII) sind bekannte Synthesechemikalien.

5

Verfahren (h)

Verwendet man *N*-(2-Acetylphenyl)[6-(trifluormethyl)(2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-yl)]carboxamid und Butyl(triphenyl)-phosphonium-iodid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) als Ausgangsstoffe benötigten Ketone sind durch die Formel (XI) allgemein definiert. In dieser Formel haben G^1 , G^2 , G^3 , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

15

A^9 steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom und/oder C_3 - C_6 -Cycloalkyl substituiertes C_2 - C_{10} -Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_4 -Alkyl substituiert sein kann.

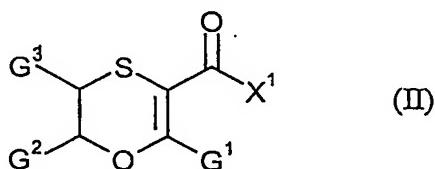
25

A^9 steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

XI

Die Ketone der Formel (VIII) sind noch nicht bekannt. Sie sind als neue chemische Verbindungen ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie werden erhalten, indem man

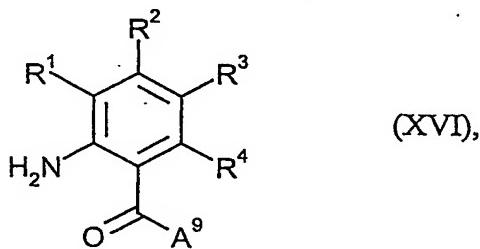
- 5 I) Oxathiincarbonsäurederivate der Formel (II)



in welcher
G¹, G² und G³ die oben angegebenen Bedeutungen haben und
X¹ für Halogen oder Hydroxy steht,

10

mit Ketoanilinen der Formel (XVI)



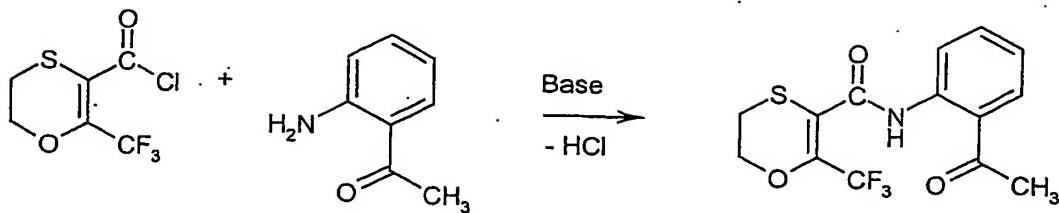
in welcher
R¹, R², R³, R⁴ und A⁹ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

- 20 Verfahren (I)

Verwendet man 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäurechlorid und 1-(2-Aminophenyl)ethanon als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) als Ausgangsstoffe benötigten Oxathiincarbonsäurederivate der Formel (II) sind bereits weiter oben im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahrens a) beschrieben worden.

5

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (I) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Ketoaniline sind durch die Formel (XVI) allgemein definiert. In dieser Formel (XVI) haben R¹, R², R³, R⁴ und A⁹ bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formeln (I) bzw. (XI) als bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diese Reste angegeben wurden.

10

Die Ketoaniline der Formel (XII) sind allgemein übliche Synthesekalalien (vgl. z.B. J. Am. Chem. Soc. 1978, 100, 4842-4857 oder US 4,032,573).

15

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) weiterhin als Ausgangsstoffe benötigten Phosphorverbindungen sind durch die Formel (XII) allgemein definiert.

20

A¹⁰ steht bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Chlor, Fluor, Brom und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₀-Alkyl, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

25

A¹⁰ steht besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Cyclopropyl, Difluorcyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und/oder Cyclohexyl substituiertes, jeweils geradkettiges oder verzweigtes, jeweils an beliebiger Stelle verknüpftes Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl oder Octyl.

Px steht bevorzugt für eine Gruppierung $-P^+(C_6H_5)_3 Cl^-$, $-P^+(C_6H_5)_3 Br^-$,
 $-P^+(C_6H_5)_3 I^-$, $-P(=O)(OCH_3)_3$ oder $-P(=O)(OC_2H_5)_3$.

Die Phosphorverbindungen der Formel (XII) sind bekannt und/oder können nach
bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. z.B. Justus Liebigs Ann. Chem. 1953,
580, 44-57 oder Pure Appl. Chem. 1964, 9, 307-335).

Reaktionsbedingungen

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (i), (j), (k) und (l) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäure-triamid; deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (i), (j), (k) und (l) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptsors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin,

N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diaza-bicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

- 5 Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (i), (j), (k) und (l) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Kondensationsmittels durchgeführt. Als solche kommen alle üblicherweise für derartige Amidierungsreaktionen verwendbaren Kondensationsmittel infrage. Beispielhaft genannt seien Säurehalogenidbildner wie Phosgen, Phosphortribromid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid oder Thionylchlorid; Anhydridbildner wie Chlorameisensäureethylester, Chlorameisensäuremethylester, Chlorameisensäureisopropylester, Chlorameisensäureisobutylester oder Methansulfonylchlorid; Carbodiimide, wie N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) oder andere übliche Kondensationsmittel, wie Phosphorpentoxid, Polyphosphorsäure, N,N'-Carbonyldiimidazol, 2-Ethoxy-N-ethoxycarbonyl-1,2-dihydrocholin (EEDQ), Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff oder Brom-tripyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat.

- 10
15
20
25
30
- Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (i), (j), (k) und (l) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Beispielsweise genannt seien 4-Dimethylaminopyridin, 1-Hydroxy-benzotriazol oder Dimethylformamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (a), (i), (j), (k) und (l) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 80°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Oxathiincarbonsäurederivates der Formel (II) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Anilinderivat der Formel (III) ein.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (i) zur Herstellung der Verbin-

dungen der Formel (IV) setzt man pro Mol des Oxathiincarbonsäurederivates der Formel (II) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Halogenaniline der Formel (XIII) ein.

5 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (j) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VI) setzt man pro Mol des Oxathiincarbonsäurederivates der Formel (II) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Anilinboronsäurederivat der Formel (XIV) ein.

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (k) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (VIII) setzt man pro Mol des Oxathiincarbonsäurederivates der Formel (II) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Hydroxyalkylanilinderivat der Formel (XV) ein.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (l) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IX) setzt man pro Mol des Oxathiincarbonsäurederivates der Formel (II) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Ketoanilin der Formel (XVI) ein.

20 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol,

25 n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren

Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 180°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 150°C.

Die der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) werden gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, fluoride, phosphate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Natriumphosphat, Kaliumphosphat, Kaliumfluorid, Cäsiumfluorid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Cäsiumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diaza-bicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

Die der erfindungsgemäßen Verfahren (b), (c) und (d) werden in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise eines Palladiumsalzes oder -komplexes, durchgeführt. Hierzu kommen vorzugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium, Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid oder (1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocenpalladium(II)chlorid) infrage.

Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand, wie z.B. Triethylphosphan, Tri-tert-butylphosphan, Tricyclohexylphosphan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-biphenyl, 2-(di-tert-butylphosphan)-biphenyl, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Triphenylphosphan, Tris-(o-Tolyl)-phosphan, Natrium 3-(Diphenyl-

phosphino)benzolsulfonat, Tris-2-(Methoxyphenyl)-phosphan, 2,2'-Bis-(diphenylphosphan)-1,1'-binaphthyl, 1,4-Bis-(diphenylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(diphenylphosphan)-ethan, 1,4-Bis-(dicyclohexylphosphan)-butan, 1,2-Bis-(dicyclohexylphosphan)-ethan, 2-(Dicyclohexylphosphan)-2'-(N,N-dimethylamino)-biphenyl, Bis(diphenylphosphino)ferrocen oder Tris-(2,4-tert-butylphenyl)-phosphit getrennt zur Reaktion zugibt.

10 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogenoxathiincarboxanilids der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an Boronsäurederivat der Formel (V) ein.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Oxathiincarboxamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Phenyl-Derivat der Formel (VII) ein.

20 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro Mol des Halogenoxathiincarboxanilides der Formel (IV) im allgemeinen 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an Phenyl-Derivat der Formel (VII) und 0,8 bis 15 Mol, vorzugsweise 0,8 bis 8 Mol an 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan ein.

25 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Decalin; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan oder 1,2-Diethoxyethan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Das erfindungsgemäße (e) Verfahren wird in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Als solche kommen alle Katalysatoren infrage, die für Hydrierungen üblicherweise verwendet werden. Beispielhaft seien genannt: Raney-Nickel, Palladium oder Platin, gegebenenfalls auf einem Trägermaterial, wie beispielsweise Aktivkohle.

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 20°C bis 100°C.

10

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) kommen alle inerien organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2- Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Ketone, wie Aceton, Butanon, Methyl-isobutylketon oder Cyclohexanon; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

15

20

25

30

Das erfindungsgemäße Verfahren (f) wird gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure durchgeführt. Als solche kommen alle anorganischen und organischen Protonen- wie auch Lewissäuren, sowie auch alle polymeren Säuren infrage. Hierzu gehören beispielsweise Chlorwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Essig-

säure, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Bortrifluorid (auch als Etherat), Bortribromid, Aluminiumtrichlorid, Titanetrachlorid, Tetrabutylorthotitanat, Zinkchlorid, Eisen-III-chlorid, Antimonpentachlorid, saure Ionenaustauscher, saure Tonerden und saures Kieselgel.

5

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (f) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 0°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 0°C bis 100°C.

10

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril oder Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren (g) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Basen in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniumcarbonat, sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).

25

30

Das erfindungsgemäße Verfahren (g) wird in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatoren durchgeführt.

Dazu eignen sich besonders Palladiumsalze oder -komplexe. Hierzu kommen vor-

zugsweise Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Tetrakis-(triphenylphosphin)-Palladium oder Bis-(triphenylphosphin)-Palladiumdichlorid infrage. Es kann auch ein Palladiumkomplex in der Reaktionsmischung erzeugt werden, wenn man ein Palladiumsalz und ein Komplexligand getrennt zur Reaktion zugibt.

5

Als Liganden kommen vorzugsweise Organophosphorverbindungen infrage. Beispieldhaft seien genannt: Triphenylphosphin, tri-o-Tolylphosphin, 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, Dicyclohexylphosphinebiphenyl, 1,4-Bis(diphenylphosphino)butan, Bisdiphenylphosphinoferrocen, Di(tert.-butylphosphino)biphenyl, Di(cyclohexylphosphino)biphenyl, 2-Dicyclohexylphosphino-2'-N,N-dimethylamino-biphenyl, tricyclohexylphosphine, tri-tert.-butylphosphine. Es kann aber auch auf Liganden verzichtet werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren (g) wird ferner gegebenenfalls in Gegenwart eines weiteren Metallsalzes, wie Kupfersalzen, beispielsweise Kupfer-(I)-iodid durchgeführt.

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 20°C bis 180°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 50°C bis 150°C.

20

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (g) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro mol des Halogenoxathiincarboxanilides der Formel (IV) im allgemeinen 1 bis 5 mol, vorzugsweise 1 bis 2 mol an Alkin der Formel (IX) oder Alken der Formel (X) ein.

25

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol,

30

Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethandiol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether.

Das erfindungsgemäße Verfahren (h) wird gegebenenfalls in Gegenwart eines geeigneten Säureakzeptors durchgeführt. Als solche kommen alle üblichen starken Basen infrage. Hierzu gehören vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate oder Alkalimetall-Kohlenwasserstoffverbindungen, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumamid, Lithiumdiisopropylamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Methylolithium, Phenyllithium oder Butyllithium.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von -80°C bis 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen von -30°C bis 80°C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (h) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) setzt man pro mol des Ketons der Formel (XI) im allgemeinen 1 bis 5 mol, vorzugsweise 1 bis 2 mol an Phosphorverbindung der Formel (XII) ein.

Alle erfindungsgemäßen Verfahren werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder verminderter Druck – im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar – zu arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

5 Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

10 Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen, genannt:

15 Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. *oryzae*;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. *lachrymans*;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

20 Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisi* oder *P. brassicae*;

25 Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea*

30 (Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus*

(Konidienform: *Drechslera*, Syn: *Helminthosporium*);

- Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;
Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;
Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;
Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;
- 5 Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;
Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;
Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;
Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;
Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;
- 10 Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;
Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;
Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;
Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicae*;
Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercosporella herpotrichoides*.
- 15
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine starke stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.
- 20 Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, dass die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inokulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.
- 25
- Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.
- 30

Die gute Pflanzenverträglichkeit der Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

5 Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Puccinia-Arten und von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie beispielsweise gegen Botrytis-, Venturia- oder Alternaria-Arten, einsetzen.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.

15 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide, zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums, sowie zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

20 Erfundungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten.

25 Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, bei-

spielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Im Materialschutz lassen sich die erfindungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfindungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.

Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfindungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.

Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:

Alternaria, wie Alternaria tenuis,

Aspergillus, wie Aspergillus niger,

Chaetomium, wie Chaetomium globosum,

5 Coniophora, wie Coniophora puetana,

Lentinus, wie Lentinus tigrinus,

Penicillium, wie Penicillium glaucum,

Polyporus, wie Polyporus versicolor,

Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,

10 Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,

Trichoderma, wie Trichoderma viride,

Escherichia, wie Escherichia coli,

Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,

Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.

15

Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/ oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

20

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im Wesentlichen infrage: Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone,

30

wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind,

5 z.B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen infrage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kiesel säure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trägerstoffe für Granulate kommen 10 infrage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Bims, Marmor, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnuss schalen, Maiskolben und Tabakstängel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen infrage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Poly 15 oxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z.B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen infrage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

20 Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

25 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spuren nährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

30 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen infrage:

Fungizide:

10 2-Phenylphenol; 8-Hydroxychinolinsulfat; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl; Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamin; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazole; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil; Chlozolinate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofuanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Dicloomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflumetorim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniiconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyridithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenpiclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyd; Furametylpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Imibenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesil; Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isoaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Metha-

sulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin;
Myclobutanol; Myclozolin; Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Novi-
flumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxoconazole;
Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron;
5 Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Proben-
azole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole;
Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenoxy; Py-
rimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxifen; Quinto-
zene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene;
10 Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyfen; Thifluzamide; Thiophanate-
methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolyfluanid; Triadimefon; Triadi-
menol; Triazbutil; Triazoxide; Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxy-
strobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclo-
zolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propinyl]oxy]-3-
15 methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid; 1-(1-Naph-
thalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin; 2-Ami-
no-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid; 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3'-trimethyl-
1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamide; 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril; Acti-
novate; cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol; Methyl 1-
20 (2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat; Monokalium-
carbonat; N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid; N-Butyl-8-(1,1-dime-
thylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amin; Natriumtetrathiocarbonat; sowie Kupfersal-
ze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Kupferhydroxid; Kupfernaphthenat;
Kupferoxychlorid; Kupfersulfat; Cufraneb; Kupferoxid; Mancopper; Oxine-copper.
25

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin,
Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Teclofta-
lam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

30

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrina-

thrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus,
5 Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-
10 50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozone, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clo-
15 cythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Coumanaphos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothon (1R-trans-isomer), Cyromazine, DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialfos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos, Dicyclanil, Disulfuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap,
20 25 Dinotefuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439, Eflusilanate, Emamectin, Emamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan, Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos, Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxy carb, Fenpropothrin, Fenpyrad, Fenpyriprithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fenthion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flubenzimine, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenoxuron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrazofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate,

Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethylan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxyfen), Furathiocarb, Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren, Halfenprox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydramethylnone, Hydroprene, IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxácarb,
5 Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin, Japonilure, Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene, Lambda-Cyhalothrin, Lindane, Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Methacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800, Naled, NC-104, NC-170, NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron, OK-5101, OK-5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-methyl, Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Permethrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthroate, Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate,
10 Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirociclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121, Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebu-pirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Tri-methacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, Xylylcarb, ZA-3274, Zeta-Cyperme-

15
20
25
30

thrin, Zolaprofos, ZXI-8901, die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabi-cyclo[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),
5 sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren, Safener bzw. Semiochemicals ist möglich.
10

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z.B. gegen Candida-Spezies wie *Candida albicans*,
15 *Candida glabrata*) sowie *Epidermophyton floccosum*, *Aspergillus*-Spezies wie *Aspergillus niger* und *Aspergillus fumigatus*, *Trichophyton*-Spezies wie *Trichophyton mentagrophytes*, *Microsporon*-Spezies wie *Microsporon canis* und *audouinii*. Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuternden Charakter.
20

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulate angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.
25

30 Beim Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im

allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1.000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen
5 die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10.000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5.000 g/ha.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.
10
15

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.
20

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Er-
25
30

nährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge,

wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, z.B. Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Gly-

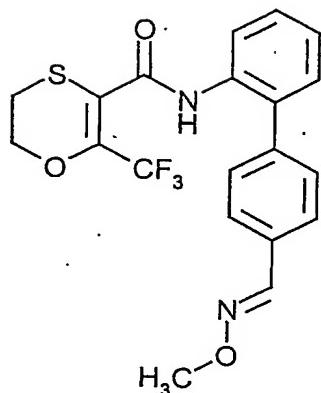
phosphate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigen-schaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den 5 Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucoton® (Baum-wolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), 10 IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese 15 Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).

20 Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmi-schungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben ange-gebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell 25 aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1



5

Verfahren a)

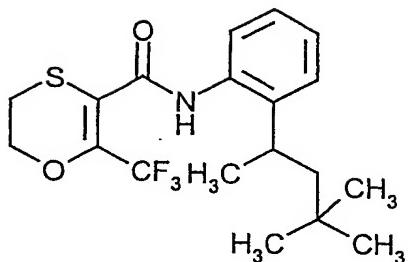
Eine Mischung aus 6 ml Dichlormethan, 100 mg (0,467 mmol) 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäure, 88 mg (0,389 mmol) 2'-Amino-biphenyl-4-carbaldehyd O-methyl-oxim, 100,6 mg (0,778 mmol) N,N-Diisopropylethylamin und 272 mg (0,584 mmol) Brom-triptyrrolidinophosphonium-hexafluorophosphat wird

10 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 10 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und zuerst mit 10 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, danach mit 10 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt wird mittels präparativer HPLC (reversed phase Kieselgel (C_{18}), Laufmittel: Wasser/Acetonitril 34:66) gereinigt.

15

Man erhält: 35 mg (21 % der Theorie) 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäure [4'-(methoxyimino-methyl)-biphenyl-2-yl]-amid mit dem logP (pH 2.3) = 3.51.

Beispiel 2



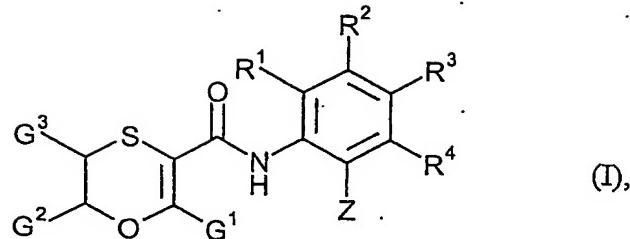
Verfahren a)

300 mg (1.7 mmol) 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäurechlorid
5 und 220 mg (1.1 mmol) 2-(1,3,3-Trimethyl-butyl)-phenylamin werden in 5 ml Acetonitril 4 Tage bei Raumtemperatur im abgeschlossenen Gefäß gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 10 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und zuerst mit 10 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, danach mit 10 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt
10 wird mittels präparativer HPLC (reversed phase Kieselgel (C_{18}), Laufmittel: 2%ige Essigsäure/Acetonitril 25:75) gereinigt.

Man erhält: 200 mg (37 % der Theorie) 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäure [2-(1,3,3-trimethylbutyl)-phenyl]-amid mit dem logP (pH 2.3) = 4.18.

15

Analog Beispiel 1 und 2, sowie entsprechend den Angaben in der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellverfahren (a) bis (h) wurden auch die in der nachstehenden Tabelle 1 genannten Verbindungen der Formel (I) erhalten:

Tabelle 1

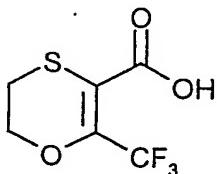
Nr.	Z	R ⁴	R ³	R ²	R ¹	G ²	G ³	G ¹	logP	Fp.(°C)
3	-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CF ₃	4,24	
4	-CH(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CF ₃	4,53	
5	4-Fluor-3-methylphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CF ₃	3,98	
6	3,4-Dichlorphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CF ₃	4,26	
7	4-Chlor-3-trifluormethylphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CF ₃	4,30	
8	4-Isopropoximinomethylphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CF ₃	4,57	
9	4-Trifluormethylphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-CF ₃	4,06	
10	Cycloheptyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃		137
11	Cyclopentyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃		159
12	-CH(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃		165
13	Cyclohexyl	-H	-F	-H	-H	-H	-H	-CF ₃		204-205
14	Cyclohexyl	-H	-Cl	-H	-H	-H	-H	-CF ₃		169-171
15	Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃		149
16	Cyclooctyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃		102
17	3,4-Dichlorphenyl	-H	-F	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,95	
18	-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,92	
19	3,4-Dichlorphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,91	
20	4-Trifluormethylphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,73	
21	4-Isopropoximinomethylphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,22	
22	4-Propoxyiminomethyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,25	
23	4-Chlor-3-fluorphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,62	
24	3-Chlor-4-fluorphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,60	
25	3-Fluor-4-propoxyiminomethyl-phenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,42	
26	4-Chlor-2-methylphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,00	
27	4-Bromphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,70	

Nr.	Z	R ⁴	R ³	R ²	R ¹	G ²	G ³	G ¹	logP	Fp.(°C)
28	Cyclohexyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,69	
29	3-Fluor-4-trifluormethyl-phenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,75	114-116
30	4-Chlor-3-trifluormethyl-phenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,03	
31	(2-Cyclohexyl)-1-methyl-ethyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,71	
32	3,5-Difluorophenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,35	167
33	4-Iodphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,85	
34	1-Methyl-3-butenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,33	
35	4-Fluor-3-methylphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,65	
36	3-Fluor-4-methylphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,62	
37	(2-Cyclopentyl)-1-methyl-ethyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,38	
38	3-Chlor-4-methylphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,89	
39	1-Methyl-butyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,63	
40	4-(1-(3-Propinyloxy-imino)-ethyl)-phenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,76	125-127
41	4-(1-Amino-1-methoxy-imino-methyl)-phenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	1,96	
42	1-Methyl-nonyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	5,48	
43	4-Brom-2-fluorophenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,57	
44	3-Chlor-5-fluor-phenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,60	
45	3-Chlor-4-(1-methoxy-imino-ethyl)-phenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,45	
46	3-Fluor-4-(1-methoxy-imino-ethyl)-phenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,69	
47	Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,32	
48	1-Methyl-hexyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,34	
49	1-Cyclohexylethyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,31	
50	-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-H	-F	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,94	
51	1-Ethyl-propyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,62	
52	1-Methyl-butyl	-H	-F	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,67	
53	3-Chlor-4-trifluormethyl-phenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,98	100-102
54	1,3-Dimethyl-pentyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,25	
55	2-(2,2-Dichlorocyclo-	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,92	

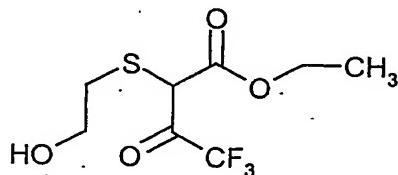
Nr.	Z	R ⁴	R ³	R ²	R ¹	G ²	G ³	G ¹	logP	Fp.(°C)
	propyl)-1-methyl-ethyl									
56	4-(1-Methoxyimino-propyl)-phenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,08	
57	4-Brom-3-fluor-phenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,69	
58	1,3,3-Trimethyl-pentyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,48	
59	Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	5,36	
60	-CH(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	4,18	
61	4-Trifluormethylphenyl	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	4,08	
62	4-Methoxyiminomethyl-phenyl	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	3,81	
63	-CH(CH ₃)-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	4,27	
64	4-Isopropoximinomethyl-phenyl	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	4,56	
65	3,4-Dichlorphenyl	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	4,27	
66	-CH(CH ₃)-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	4,51	
67	3,4-Dichlorphenyl	-H	-F	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	4,32	
68	3-Fluor-4-propoxyiminomethyl-phenyl	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	4,77	
69	3-Fluor-4-methylphenyl	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	3,99	
70	4-Fluor-3-methylphenyl	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	3,99	
71	3-Fluor-4-trifluormethyl-phenyl	-H	-H	-H	-H	-CH ₃	-H	-CF ₃	4,08	
72	2-Chlor-4-methoxyiminophenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,81	
73	3,5-Difluorphenyl	-H	-F	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,49	
74	3,5-Difluorphenyl	-H	-H	-H	-F	-H	-H	-CF ₃	3,20	
75	3,5-Difluorphenyl	-H	-H	-F	-H	-H	-H	-CF ₃	3,70	
76	n-Hexyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,25	
77	1-Ethyl-butyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	4,07	
78	4-Cyanophenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	2,87	
79	2,4-Dichlorphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	-CF ₃	3,82	
80	3,4-Dichlorphenyl	-H	-H	-H	-H	-H	-H	Cyclo-propyl	3,53	

Herstellung der Vorstufen der Formel (II)

Beispiel (II-1)



5 Erste Stufe (II-1a):

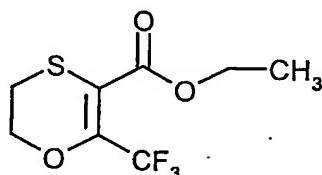


Zu einer Lösung von 20,0 g (0,092 mol) Ethyl-2-chlor-3-keto-4,4,4-trifluorbutyrat in 100 ml Toluol tropft man bei ca. 5°C 10,17 g (0,09 Mol) Triethylamin. Danach wird innerhalb von 1 Stunde eine Lösung von 7,0 g (0,09 Mol) 2-Mercaptoethanol in 5 ml
10 Toluol zugetropft und 2 Stunden bei ca. 5°C nachgerührt. Die Suspension wird abfiltriert und mit wenig Toluol nachgewaschen. Das Filtrat wird zuerst mit 50 ml 1N Salzsäure, dann zweimal mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, zuletzt mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft.

15

Man erhält: 18,8 g (62 % der Theorie) 4,4,4-Trifluor-2-(2-hydroxy-ethylsulfanyl)-3-oxo-buttersäureethylester (vgl. Heterocycles, 1998, 48, 2253-2262).

Zweite Stufe (II-1b):



20

Zu einer Lösung von 18,7 g (0,071 mol) 4,4,4-Trifluor-2-(2-hydroxy-ethylsulfanyl)-3-oxo-buttersäureethylester (II-1a) in 60 ml Toluol gibt man zuerst 6,25 g (0,079 Mol) Pyridin und tropft danach innerhalb von 30 Minuten bei 20°C 4 g (0,079 Mol) Thionylchlorid zu. Aufgrund der exothermen Reaktion muss die Temperatur der Reak-

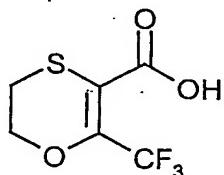
tionsmischung mit Eiswasser gekühlt werden. Nach Ende der heftigen Reaktion wird noch 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird filtriert und der Rückstand mit 10 ml Toluol gewaschen. Zum Filtrat wird bei ca. 10°C innerhalb von 1 Stunde 10,9 g (0,108 Mol) Triethylamin getropft und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird zuerst zweimal mit 50 ml 1N Salzsäure, dann zweimal mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, zuletzt mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Petrolether/Essigester (10:1 bis 1:1) an Kieselgel chromatografiert.

10

Man erhält 12,6 g (59,4 % der Theorie) 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäureethylester (vgl. Heterocycles 1998, 48, 2253-2262).

Dritte Stufe:

15



12,6 g (0,05 mol) 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäureethylester (II-1b) und 3,14 g (0,08 mol) Natriumhydroxid werden in 50 ml Wasser 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt und zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die wässrige Phase wird mit 6 N Salzsäure auf pH 2 angesäuert, dann 5 mal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft.

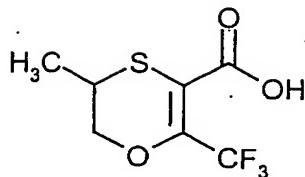
20

Man erhält: 9,2 g (82 % der Theorie) 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäure.

25

Analog Beispiel (II-1) wurden auch die in nachstehend genannten Verbindungen der Formel (II) erhalten:

Beispiel (II-2)

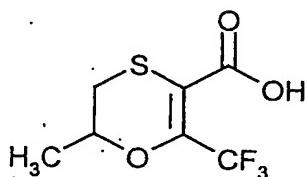


HPLC: logP = 1,69

Diese Verbindung ist neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

5

Beispiel (II-3)

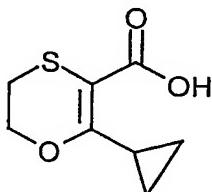


HPLC: logP = 1,72

Diese Verbindung ist neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

10

Beispiel (II-4)



Diese Verbindung ist neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

15

Beispiel (II-5)



4.5 g (21 mmol) 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathin-5-carbonsäure (II-1) und 21 g Thionylchlorid werden in 10 ml Toluol 4 Stunden bei 80°C gerührt. Das Ende der Reaktion wird festgestellt, indem aus der Reaktionslösung regelmäßig Proben entnommen und mit Methanol versetzt werden, wovon dann Dünnschichtchromatogramme angefertigt werden. Nach Ende der Reaktion werden flüchtige Bestandteile

20

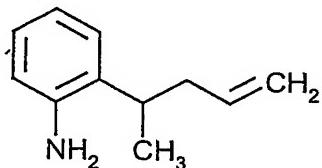
abdestilliert. Der Rückstand wird dreimal mit jeweils 20 ml Dichlormethan verrührt und wieder eingedampft.

Man erhält 4,5 g (80 % der Theorie) 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäurechlorid. Das Produkt wurde charakterisiert, indem eine Probe davon 5 Stunden mit Methanol gekocht wurde und der so erhaltene 6-Trifluormethyl-2,3-dihydro-1,4-oxathiin-5-carbonsäuremethylester mittels GC/MS nachgewiesen wurde.

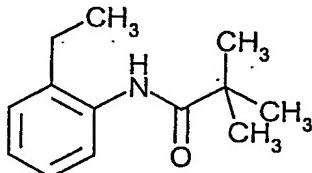
Herstellung der Vorstufen der Formel (III)

10

Beispiel (III-1)



Erste Stufe (III-1a)



15

20

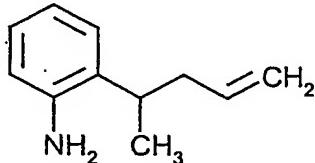
Zu einer Lösung von 15 g (124 mmol) 2-Ethylanilin, 25 g (248 mMol) Triethylamin in 150 ml Dichlormethan tropft man bei 0° C das 15 g (124 mmol) Pivalinsäurechlorid und röhrt 2 Stunden bei 0°C und anschließend ohne weitere Kühlung für 16 Stunden. Das Gemisch wird mit Dichlormethan verdünnt, zuerst mit Wasser dann mit Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

Man erhält 25 g (98 % der Theorie) *N*-(2-Ethyl-phenyl)-2,2-dimethyl-propionamid.

Zweite Stufe (III-1b)

Zu einer Lösung aus 5,6 g (0,0275 Mol) *N*-(2-Ethyl-phenyl)-2,2-dimethyl-propionamid (III-1a) in 150 ml n-Pantan/Methyl-t-butylether (1:1) gibt man unter Argon bei
 5 -25°C zuerst 3,7 g (0,03 Mol) Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) dann 44,5 ml (0,058 mol) sec-Butyllithium-Lösung (1,3 molar in Hexan) und röhrt weitere 2 Stunden bei der gleichen Temperatur. Nun wird das Gemisch auf -78°C gekühlt, 3,33 g (0,0275 Mol) Allylbromid zugetropft und 60 Minuten bei -60 bis -78°C gerührt. Reste von sec-Butyllithium werden durch Zugabe von 30 ml Methanol zersetzt. Das
 10 Gemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt, mit 50 ml 5%iger Phosphorsäure geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Kieselgel filtriert und mittels präparativer HPLC (reversed phase Kieselgel (C_{18}), Laufmittel: Wasser/Acetonitril 38:62) gereinigt.

15 Man erhält 1,8 g (26 % der Theorie) 2,2-Dimethyl-*N*-[2-(1-methyl-but-3-enyl)-phenyl]-propionamid.

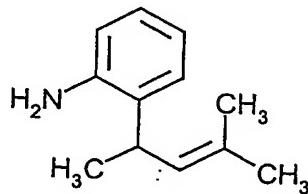
Dritte Stufe (III-1)

20 1,5g (6,1 mmol) 2,2-Dimethyl-*N*-[2-(1-methyl-but-3-enyl)-phenyl]-propionamid (III-1b) und 1,2 g (12,2 mmol) konzentrierter Salzsäure werden in 24,5 ml Dioxan 12 Stunden bei 80°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 10 ml Wasser versetzt und mit verdünnter Natronlauge alkalisch gestellt und 5 mal mit Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinigten, organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, über Kieselgel filtriert (Essigester/Methanol 5:1) und mittels präparativer HPLC (reversed phase Kieselgel (C_{18}), Laufmittel: 2%ige
 25 Essigsäure/Acetonitril 70:30) gereinigt.

Man erhält 0,3 g (30 % der Theorie) 2-(1-Methyl-but-3-enyl)-phenylamin.

5 Analog Beispiel (III-1) wurden auch die in nachstehend genannten Verbindungen der Formel (III) erhalten:

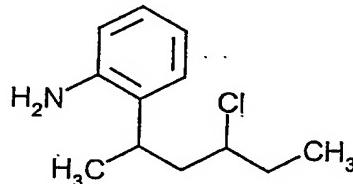
Beispiel (III-2)



HPLC: $\log P = 1,19$

10 Diese Verbindung ist neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Beispiel (III-3)



15 HPLC: $\log P = 2,3$

20 2-(3-Chlor-1-methylpentyl)phenylamin (III-3) wird erhalten, indem man zunächst *N*-[2-(2-Cyclopropyl-isopropyl)phenyl]-2,2-dimethylpropanamid analog den Beispielen (III-1a) und (III-1b) herstellt. In der dritten Stufe wird mit Salzsäure umgesetzt, wobei neben 2-(2-Cyclopropyl-isopropyl)phenylamin auch die Verbindung (III-3) erhalten wird.

Beispiel (III-4)Erste Stufe (III-4a)

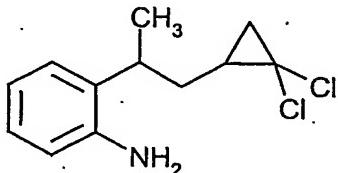
Zu einer Lösung von 2,2-Dimethyl-N-[2-(1-methyl-but-3-enyl)-phenyl]-propionamid (III-1b) 900 mg (3,7 mmol) in 5 ml Chloroform/Wasser (1:1) gibt man nacheinander bei Raumtemperatur 100 mg Benzyltriethylammoniumchlorid und 1 ml 50%ige Na-tronlauge und röhrt 5 Tage. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 ml Chloroform weiter verdünnt, mit 50 ml Natriumchlorid-Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

10

Man erhält 800 mg (37 % der Theorie) *N*-{2-[2-(2,2-Dichlorcyclopropyl)-1-methylethyl]-phenyl}-2,2-dimethyl-propionamid mit dem logP (pH 2,3) = 3,77.

Diese Verbindung ist neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

15

Zweite Stufe (III-4b)

800 mg (1,34 mmol) *N*-{2-[2-(2,2-Dichlorcyclopropyl)-1-methylethyl]-phenyl}-2,2-dimethyl-propionamid (III-4a) werden in 25 ml Dioxan gelöst und mit 0,1 ml konzentrierter Salzsäure versetzt, 72 Stunden bei Raumtemperatur und 24 Stunden bei 80°C geröhrt. Das Gemisch wird mit Eiswasser verdünnt, mit konzentrierter Na-tronlauge alkalisch gestellt und mit 50 ml Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und bei verminderter Druck eingeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel mit Methanol filtriert und mittels präparativer HPLC (reversed phase Kieselgel (C₁₈), Laufmittel: 2%ige Phosphorsäure/Acetonitril 52:48) gereinigt.

25

Man erhält 0,8 g (60 % der Theorie) 2-[2-(2,2-Dichlorcyclopropyl)-1-methylethyl]-phenylamin mit dem logP (pH 2,3) = 2,52.

- 5 Diese Verbindung ist neu und ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Die Bestimmung der angegebenen logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

10

Eluenten für die Bestimmung im sauren Bereich (pH 2,3): 0,1 % wässrige Phosphorsäure, Acetonitril; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

15

Die Eichung erfolgte mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren LogP-Werte bekannt sind (Bestimmung der LogP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

20

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 Venturia - Test (Apfel) / protektiv

Lösungsmittel : 24,5 Gewichtsteile Aceton

 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidiensuspension des Apfelschorferregers Venturia inaequalis inkokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

20

Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90 % aufgestellt.

25

10 Tage nach der Inkokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

30

Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen 2, 12, 17, 18, 19, 20, 21, 22 aufgeführten erfundungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad von 88 % oder mehr.

Beispiel B

Botrytis - Test (Bohne) / protektiv

5 Lösungsmittel : 24,5 Gewichtsteile Aceton
 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid
Emulgator : 1 Gewichtsteil Alkyl-Aryl-Polyglykolether

10 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit Botrytis cinerea bewachsene Agarstückchen aufgelegt. Die inokulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten Kammer bei ca. 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.

20 2 Tage nach der Inokulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

25 Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen 2, 12, 17, 18, 19, 20, 21, 22 aufgeführten erfundungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 500 g/ha einen Wirkungsgrad von 96 % oder mehr.

Beispiel C

Alternaria-Test (Tomate) / protektiv

5 Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von Alternaria solani inkuliert und stehen dann 24 h bei 100 % relativer Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.

15 20 7 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

25 Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen 2, 19, 21, 26 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von 90 % oder mehr.

Beispiel D

Puccinia-Test (Weizen) / protektiv

5 Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid
Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

10 Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Puccinia recondita besprüht. Die Pflanzen verbleiben 48 Stunden bei 20°C und 100 % relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

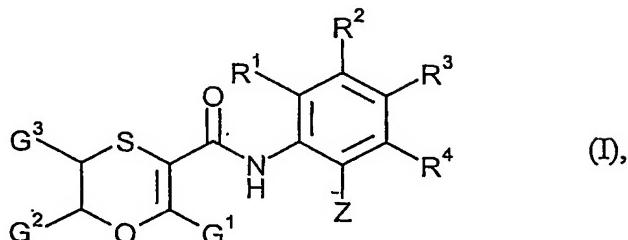
15 Die Pflanzen werden dann in einem Gewächshaus bei einer Temperatur von ca. 20°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 80 % aufgestellt, um die Entwicklung von Rostpusteln zu begünstigen.

20 10 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0 % ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100 % bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

25 Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen 17, 18 aufgeführten erfindungsgemäßen Stoffe bei einer Aufwandmenge von 500 g/ha einen Wirkungsgrad von 86 % oder mehr.

Patentansprüche

1. Oxathiincarboxamide der Formel (I)



5

in welcher

G¹ für Trifluormethyl oder Cyclopropyl steht,G² und G³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen,R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder
Methyl stehen und

10

Z für Z¹, Z², Z³ oder Z⁴ steht, worinZ¹ für gegebenenfalls einfach bis fünffach, gleich oder verschieden sub-
stituiertes Phenyl steht,Z² für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden
substituiertes Cycloalkyl oder Bicycloalkyl steht,

15

Z³ für unsubstituiertes C₂-C₂₀-Alkyl oder für einfach oder mehrfach,
gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl
substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits
gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch
Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

20

Z⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder ver-
schieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-
C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil sei-
nerseits gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder ver-
schieden durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

25

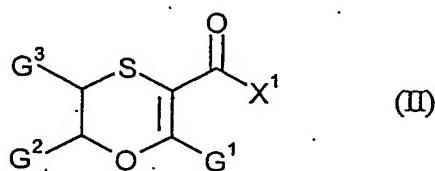
oder

R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Fluor stehen und

Z und R⁴ gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen carbocyclischen oder heterocyclischen Ring bilden.

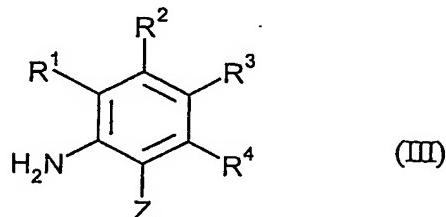
5 2. Verfahren zum Herstellen der Oxathiincarboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Oxathiincarbonsäurederivate der Formel (II)



10 in welcher
G¹, G² und G³ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
X¹ für Halogen oder Hydroxy steht,

mit Anilin-Derivaten der Formel (III)

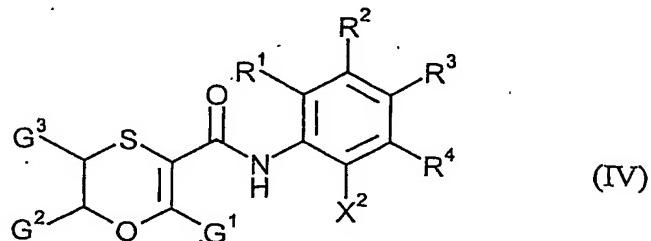


15 in welcher
R¹, R², R³, R⁴ und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen
haben,

20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Ge-
genwart eines Kondensationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart
eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Ver-
dünnungsmittels umsetzt,

oder

b) Halogenoxathiaincarboxanilide der Formel (IV)

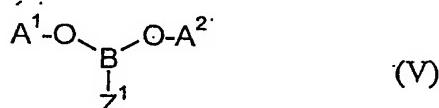


in welcher

G¹, G², G³, R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, undX² für Brom oder Iod steht,

5

mit Boronsäure-Derivaten der Formel (V)



10

in welcher

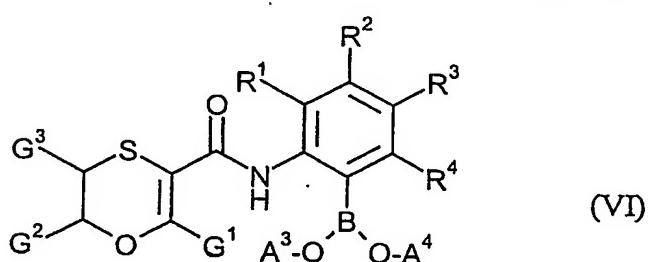
Z¹ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat undA¹ und A² jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethyl-ethylen stehen,

15

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

c) Oxathiincarboxamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)



20

in welcher

G¹, G², G³, R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

A^3 und A^4 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethyl-
ethylen stehen,

mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)



5

in welcher

Z^1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

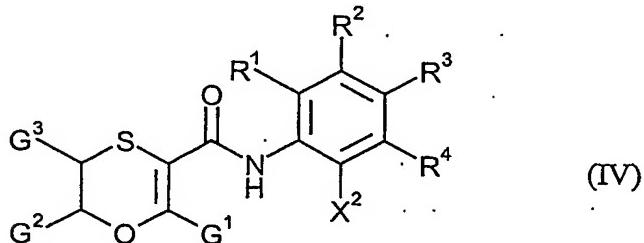
X^3 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

10

in Gegenwart eines Katalysators, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

d) Halogenoxathiincarboxanilide der Formel (IV)



15

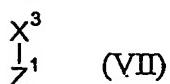
in welcher

G^1 , G^2 , G^3 , R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und

X^2 für Brom oder Iod steht,

20

mit Phenyl-Derivaten der Formel (VII)



in welcher

Z^1 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen hat und

X^3 für Chlor, Brom, Iod oder Trifluormethylsulfonat steht,

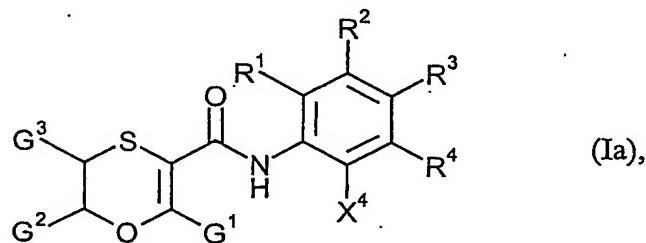
25

in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Katalysators und in Gegenwart von 4,4,4',4',5,5,5',5'-Octamethyl-2,2'-bis-1,3,2-dioxaborolan, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

5

oder

- e) Oxathiincarboxanilide der Formel (Ia)



in welcher

10 $G^1, G^2, G^3, R^1, R^2, R^3$ und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

X⁴ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Alkenyl oder C₂-C₂₀-Alkinyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

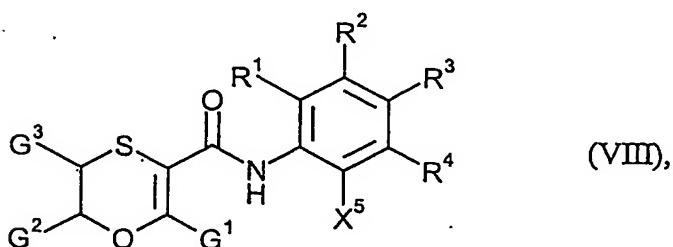
15

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators hydriert,

oder

20

- f) Hydroxyalkyloxathiincarboxanilide der Formel (VIII)



in welcher

$G^1, G^2, G^3, R^1, R^2, R^3$ und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und

5

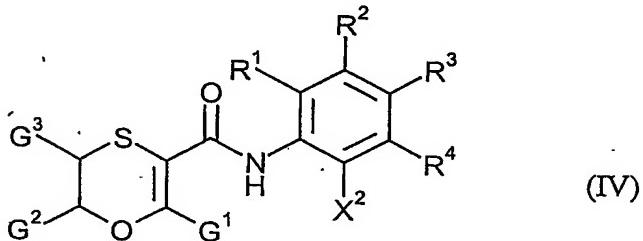
X^5 für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Säure dehydratisiert,

oder

10

g) Halogenoxathiincarboxanilide der Formel (IV)



in welcher

G¹, G², G³, R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, und

15

X² für Brom oder Iod steht,

mit einem Alkin der Formel (IX)



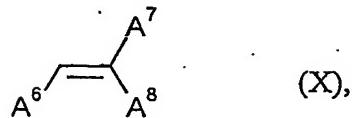
in welcher

20

A⁵ für jeweils gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

25

oder einem Alken der Formel (X)



in welcher

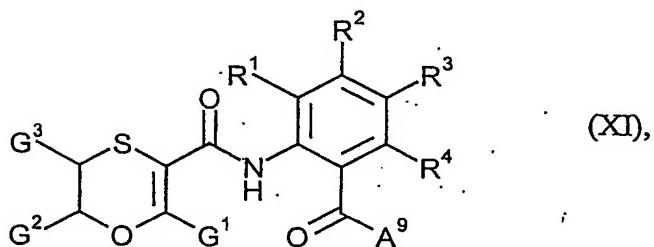
A⁶, A⁷ und A⁸ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder
5 gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden
durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes Alkyl
stehen, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls
durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und
die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome des offenkettigen
Molekülteils die Zahl 20 nicht übersteigt,
10

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls
in Gegenwart eines Säurebindemittels und in Gegenwart eines
oder mehrerer Katalysatoren umsetzt,

15

oder

h) Ketone der Formel (XI)



(XI),

in welcher

G¹, G², G³, R¹, R², R³ und R⁴ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben und
20

A⁹ für Wasserstoff oder gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,
25

mit einer Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (XII)



in welcher

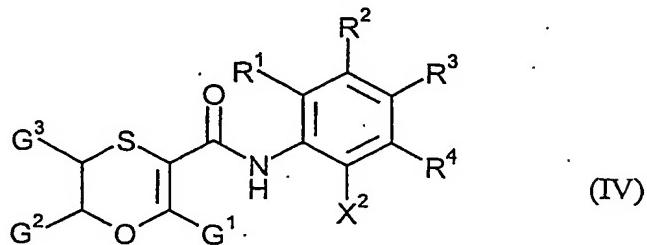
A¹⁰ für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann,

Px für eine Gruppierung -P⁺(C₆H₅)₃ Cl⁻, -P⁺(C₆H₅)₃ Br⁻, -P⁺(C₆H₅)₃ I⁻, -P(=O)(OCH₃)₃ oder -P(=O)(OC₂H₅)₃ steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

3. Mittel zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Oxathiincarboxamid der Formel (I) gemäß Anspruch 1 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
4. Verwendung von Oxathiincarboxamiden der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen.
5. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Oxathiincarboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf die Mikroorganismen und/oder deren Lebensraum aus bringt.
6. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Oxathiincarboxamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

7. Halogenoxathiincarboxanilide der Formel (IV)

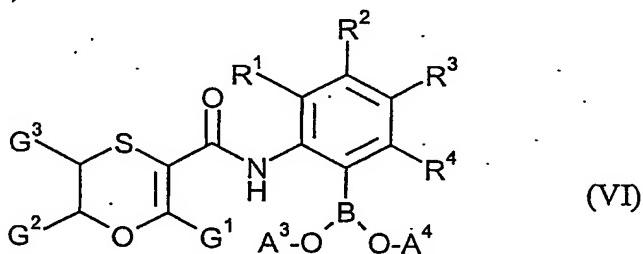


in welcher

$G^1, G^2, G^3, R^1, R^2, R^3$ und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen
haben, und

X^2 für Brom oder Iod steht.

8. Oxathiincarboxamid-Boronsäure-Derivate der Formel (VI)



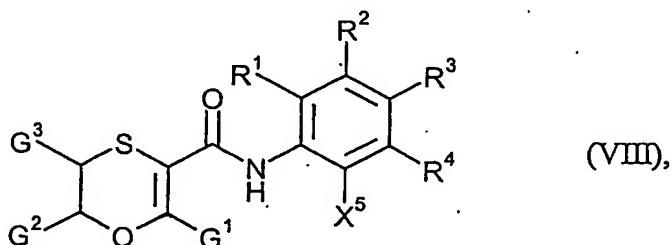
in welcher

$G^1, G^2, G^3, R^1, R^2, R^3$ und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen
haben und

A^3 und A^4 jeweils für Wasserstoff oder zusammen für Tetramethylethylen
stehen.

15

9. Hydroxyalkyloxathiincarboxanilide der Formel (VIII)



in welcher

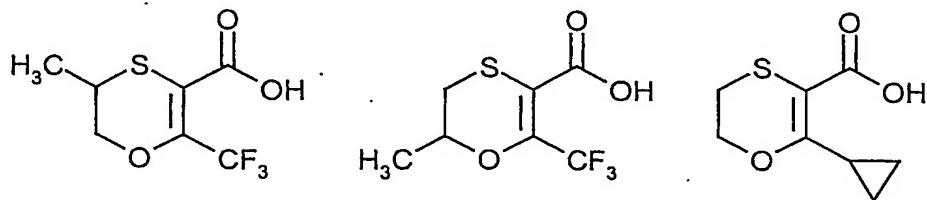
$G^1, G^2, G^3, R^1, R^2, R^3$ und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen
haben und

20

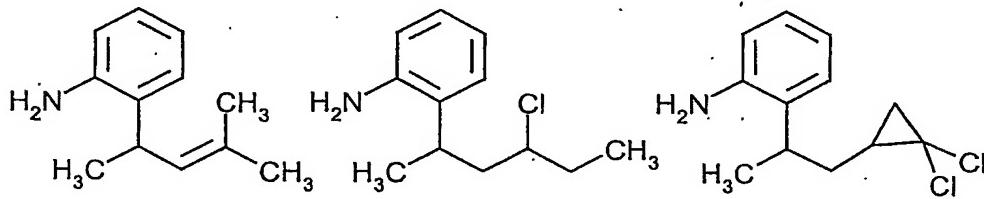
X^5 für gegebenenfalls zusätzlich einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden durch Halogen und/oder C₃-C₆-Cycloalkyl substituiertes C₂-C₂₀-Hydroxyalkyl steht, wobei der Cycloalkylteil seinerseits gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann.

5

10. Oxathiincarbonsäurederivate der Formel (II) ausgewählt aus



11. Anilin-Derivaten der Formel (III) ausgewählt aus

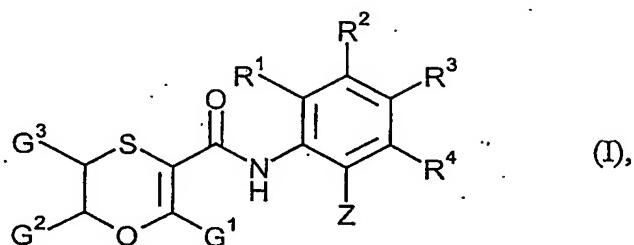


10

Oxathiincarboxamide

Z u s a m m e n f a s s u n g

Neue Oxathiincarboxamide der Formel (I)



in welcher

G¹, G², G³, R¹, R², R³, R⁴ und Z die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben,

mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung unerwünschter Mikroorganismen, sowie neue Zwischenprodukte und deren Herstellung.